

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-245874

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

H01B 1/00

H01B 1/22

H01G 4/12

(21)Application number : 2001-046220

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.2001

(72)Inventor : SUGIMURA KENICHI
INAKANAKA MAKOTO

(54) CONDUCTIVE PASTE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive paste that can form a film-shape conductor of a fine structure on a ceramic substrate, and its manufacturing method.

SOLUTION: The manufacturing method of a conductive paste made of principally a conductor forming powder material contains a process of preparing the conductor forming powder material and a process of dispersing the powder material in the vehicles. And the preparation of the conductor forming powder material is made by adding one kind or two kinds or more of metal powders and/or ceramic powders of nearly globe shape, which have different particle distribution from a conductive metal powder and of which average particle size is one fourth or less than the average particle size of the conductive metal powder, in the conductive metal powder of nearly globe shape having a prescribed particle distribution and average particle size that forms the principal part of the powder material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3697401

[Date of registration] 08.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a conductor -- the approach of manufacturing the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- with the process which prepares the powder ingredient for formation the process which distributes this powder ingredient to a vehicle -- including -- the conductor -- preparation of the powder ingredient for formation As opposed to spherical conductive metal powder abbreviation which has the predetermined particle size distribution and the mean particle diameter which accomplish the subject of this powder ingredient -- a conductor in case the filling factor of this powder ingredient in the dry paint film when applying conductive paste to a ceramic base material consists only of this conductive metal powder -- by the daily dose which becomes higher than the filling factor of the powder ingredient for formation a kind the mean particle diameter of whose particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of this conductive metal powder unlike this conductive metal powder, or two sorts or more of abbreviation -- the conductive paste manufacture approach performed by adding spherical metal powder and/or ceramic powder.

[Claim 2] a conductor -- the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- the powder ingredient for formation It is what makes spherical conductive metal powder a subject. abbreviation which has predetermined particle size distribution and mean particle diameter -- this conductive paste can be set to the dry paint film which applied to the ceramic base material and was obtained -- this -- a conductor -- the conductor with which the filling factor of the powder ingredient for formation consists only of this conductive metal powder -- by the daily dose which becomes higher than the filling factor of the powder ingredient for formation a kind the mean particle diameter of whose particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of this conductive metal powder unlike this conductive metal powder, or two sorts or more of abbreviation -- the conductive paste with which spherical metal powder and/or ceramic powder are added and constituted by this conductive metal powder.

[Claim 3] a conductor -- the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- the powder ingredient for formation It is what makes spherical conductive metal powder a subject. abbreviation which has predetermined particle size distribution and mean particle diameter -- The conductive metal powder Spherical metal powder is added and constituted by this conductive metal powder. substantial -- the abbreviation for the same presentation -- a kind the mean particle diameter of whose it is spherical metal powder and particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of this conductive metal powder unlike this conductive metal powder, or two sorts or more of abbreviation -- here -- the content of this conductive metal powder -- a conductor -- more than 75wt% of the whole powder ingredient for formation -- it is -- this -- substantial -- the abbreviation for the same presentation -- the content of spherical metal powder -- a conductor -- the conductive paste which is less than [of the whole powder ingredient for formation / 25wt%].

[Claim 4] a conductor -- the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- the powder ingredient for formation It is what makes spherical nickel powder a subject. abbreviation which has predetermined particle size distribution and mean particle diameter -- Spherical metal powder and/or ceramic powder are added and constituted by this nickel powder. a kind the mean particle diameter of whose particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of this nickel powder unlike this nickel powder, or two sorts or more of abbreviation -- The volume of this metal powder added to this nickel powder here, and/or ceramic powder Conductive paste specified as volume of the barium titanate powder equivalent to the weight which is the barium titanate powder which has a mean diameter below the abbreviation quadrant of the mean diameter of

this nickel powder, and becomes less than [of this nickel powder / 30wt%].

[Claim 5] said conductor -- abbreviation which accomplishes the subject of the powder ingredient for formation -- the conductive paste according to claim 4 which the mean particle diameter of spherical nickel powder is 0.2-1.0 micrometers, and contains the conductive metal powder which has the mean particle diameter below the abbreviation quadrant of the mean particle diameter of this nickel powder, and the dielectric powder of a barium titanate system as said metal powder and ceramic powder.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the conductive paste used for the application which forms conductors (internal electrode etc.) in the ceramic electronic parts (various circuit elements are included.) of a stacked type ceramic condenser and others, and its manufacture approach. Moreover, it is related with manufacture of the ceramic electronic parts which used the conductive paste concerned.

[0002]

[Description of the Prior Art] In connection with a miniaturization and elaboration of electronic equipment in recent years, the miniaturization of ceramic electronic parts, high-capacity-izing, and high-performance-izing of the stacked type ceramic condenser ceramic (henceforth "MLCC") used for it are desired. the shape of film, such as an electrode with which one condition for realizing this is formed in such ceramic electronic parts, and wiring, -- a conductor (the conductor formed in the shape of a film -- it says general.) It is below the same. It is forming on a ceramic base material (dielectric layer) still more thinly than before, without spoiling electrical characteristics and a mechanical property. such [on the other hand / as a plan] shape of and film for satisfying these conditions -- amelioration and modification of the physical properties of the conductive paste itself which is an ingredient for forming a conductor, and a presentation are mentioned.

[0003] JP,6-290985,A and JP,6-50702,B -- nickel -- a conductor -- it is conductive paste of the MLCC internal electrode formation application used as the principal component of formation, and the conductive paste characterized by adding metallic oxides various at a predetermined rate to the nickel powder concerned is indicated. According to this conductive paste, it is indicated by these official reports that generating of the exfoliation destruction said to the ceramic electronic parts after baking as a crack or delamination can be prevented. moreover, to JP,11-214242,A In order to aim at generating prevention of the delamination of the thin film conductor formed on the ceramic base material, and improvement in a heat-resistant impact property (the shape of film [Namely, also after about 300-degree C high temperature processing (soldering etc.)] heat-resistant property of being hard to make a conductor generating a crack) a conductor -- formation -- a principal component -- the conductive paste characterized by adding the powder which changes from the metal powder of Ti, Zr, Ta, Hf, Nb, or rare earth elements or those carbide, a nitride, a boride, a silicide, etc. to nickel powder is indicated. moreover -- JP,10-144561,A -- nickel -- a conductor -- it is conductive paste of the MLCC external electrode (terminal electrode) formation application used as the principal component of formation, and the conductive paste characterized by adding symbiosis grounds (namely, powder which consists of the same mineral constituent as a ceramic base material) various at a predetermined rate to the nickel powder concerned is indicated. According to this conductive paste, while securing the good conductivity of an internal electrode and an external electrode, it is indicated by the official report concerned that MLCC excellent in the adhesion of the external electrode and a ceramic base material concerned can manufacture.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, conductive paste given in each above-mentioned official report -- each -- the shape of film -- a conductor -- it was not developed paying attention to the lamination of the very thing. for this reason, conductive paste given in these official reports -- the shape of film comparatively thinner than before -- the case where a conductor is formed -- the conventional shape of comparatively thick film -- the same electrical characteristics or same mechanical property as a conductor are not secured. the shape of namely, film -- while carrying out lamination of the conductor further, in order to hold electrical characteristics (conductivity) and a mechanical property (bond strength) on practically sufficient level -- the shape of film -- it is necessary to raise the filling factor (consistency) of the inorganic

and the metal system powder ingredient (the following -- "-- a conductor -- it is called powder ingredient" for formation) which forms a conductor if it does not possess, sufficient filling factor, i.e., precision, -- the shape of film -- the internal structure of a conductor -- a rough next door and a result -- the contraction at the time of baking (burned) -- a conductor -- it is because it becomes easy to generate the minute crack and pore leading to an electric open circuit or conductivity lowering inside. There is also a possibility of adhesion (bond strength) with a ceramic base material falling furthermore, and reducing a mechanical property. the starting shape of and film which forms electric and the nonconformity about a mechanical property -- it actualizes more, so that the thickness of a conductor is thin. being appropriate -- alike -- invention given in each above-mentioned official report -- each -- this conductor -- it is not taking into consideration about the improvement in a filling factor of the powder ingredient for formation.

[0005] then -- while the place which this invention is created that the trouble about conventional conductive paste which was mentioned above should be solved, and is made into the object is conductive paste for forming a conductor in a ceramic base material and the electrical characteristics and/or the mechanical property of practically sufficient level are maintained -- the shape of precise film thinner than before -- it is offering the conductive paste which can form a conductor. Moreover, other objects of this invention are offering the approach of manufacturing such conductive paste. Moreover, other objects of this invention are offering the approach of manufacturing ceramic electronic parts using such conductive paste.

[0006]

[Means for Solving the Problem] the conductor with which this invention person constitutes a paste -- making suitable the particle size distribution of the powder ingredient for formation, i.e., a conductor, -- it came to create a header and this invention for the ability of improvement in the above-mentioned filling factor to be achieved by implementation of the suitable particle size blending at the time of preparing the powder ingredient for formation. And this invention offers the conductive paste manufacture approach specified as follows in order to attain the above-mentioned object. namely, the approach offered by this invention -- a conductor -- the manufacture approach of the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- the process which prepares the powder ingredient for formation, and the process which distributes the powder ingredient concerned to a vehicle are included. As opposed to spherical conductive metal powder and the conductor -- abbreviation which has the predetermined particle size distribution and the mean particle diameter to which preparation of the powder ingredient for formation accomplishes the subject of the powder ingredient concerned -- the conductor in the case of consisting only of the conductive metal powder with which the filling factor of the powder ingredient concerned in the dry paint film when applying conductive paste to a ceramic base material accomplishes the above-mentioned subject -- by the daily dose which becomes higher than the filling factor of the powder ingredient for formation a kind the mean particle diameter of whose particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of the conductive metal powder concerned unlike the conductive metal powder concerned, or two sorts or more of abbreviation -- it is carried out by adding spherical metal powder and/or ceramic powder.

[0007] In addition, when calling it "mean particle diameter" about specification of this invention, the rough value drawn based on the particle diameter of the primary particle which constitutes powder (fine particles) is said. Typically, the mean particle diameter estimated based on electron microscope observation of SEM etc. is said. moreover, this description -- setting -- "abbreviation -- spherical powder" means having the configuration in which more than 70wt% of the particle (primary particle) which constitutes the powder concerned is similar to a ball or it. The case where more than 70wt% of the particle which constitutes the powder concerned typically is 80% or more of aspect ratios (namely, ratio of the minor axis to the major axis of a particle) is said. Moreover, what the particle diameter of most constituent particles (70wt(s)% [Typically] of powder more than) differs mutually between two powder (two components) compared with "particle size distributions differ" in this description (it does not overlap) is said. the case where the two particle-size-distribution curves (an axis of abscissa is generally expressed on the coordinate plane where particle diameter is shown and an axis of ordinate shows particle abundance) concerned of each powder do not lap in the direction of an axis of abscissa substantially, or only the end section specifically laps is said. Therefore, when two powder with which particle size distributions differ in mutual [which is defined in this description] is mixed, typically, it sees to the predetermined part (part typically corresponding to the mean particle diameter of each powder before mixing) which two peaks isolated mutually in the particle-size-distribution curve.

[0008] As opposed to spherical conductive metal powder (henceforth "base-metal powder") this conductive paste manufacture approach -- a conductor -- abbreviation which accomplishes the subject of the powder

ingredient for formation -- By having different particle size distribution and adding the metal powder and/or the ceramic powder (these detailed powder being named the "restoration auxiliary detailed powder" generically below) the mean particle diameter of whose is below the abbreviation quadrant of base-metal powder a conductor -- the filling factor in the above-mentioned paint film which consists of the powder ingredient for formation can be improved. according to the conductive paste obtained by this manufacture approach by this -- a ceramic base material top -- the high paint film of restoration nature, i.e., the shape of film of precise structure, -- a conductor can be formed. the shape of for this reason, film with the conductive paste thinner than before obtained by this manufacture approach -- formation of a conductor can be realized, without spoiling electrical characteristics and/or a mechanical property.

[0009] Moreover, the following conductive paste is offered as other side faces of this invention on the basis of the above-mentioned manufacture approach. one [namely,] of the conductive paste offered by this invention -- a conductor -- the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- abbreviation whose powder ingredient for formation has predetermined particle size distribution and mean particle diameter -- let spherical conductive metal powder be a subject. and the conductor concerned in the dry paint film which applied this conductive paste to the ceramic base material, and was obtained -- the conductor with which the filling factor of the powder ingredient for formation consists only of the conductive metal powder concerned -- a kind the mean particle diameter of whose particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of the conductive metal powder concerned by the daily dose which becomes higher than the filling factor of the powder ingredient for formation unlike the conductive metal powder concerned, or two sorts or more of abbreviation -- spherical metal powder and/or ceramic powder -- being concerned -- a subject -- it is added and constituted by conductive metal powder.

[0010] In the conductive paste of this invention of this configuration, the limit which restoration auxiliary detailed powder contributes to the improvement in a filling factor to base-metal powder is exceeded, and amount addition is carried out [there is nothing and]. this -- the conventional base-metal powder -- the shape of independent or film which consists of powder and other metals concerned, or mixture with ceramic powder (optimization of particle size blending or mean particle diameter has not been performed like this invention) -- while maintaining electrical characteristics and a mechanical property as compared with a conductor -- the shape of thinner film -- a conductor can be formed on a ceramic base material. the shape of therefore, a thin film which can satisfy a demand called the miniaturization of ceramic electronic parts, high-capacity-izing, and high-performance-izing of MLCC and others on high level according to the conductive paste of this invention -- a conductor can be formed.

[0011] Other one [moreover,] of the conductive paste offered by this invention a conductor -- the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- the powder ingredient for formation It is what makes spherical conductive metal powder a subject. abbreviation which has predetermined particle size distribution and mean particle diameter -- The conductive metal powder substantial -- the abbreviation for the same presentation -- a kind the mean particle diameter of whose it is spherical metal powder and particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of the conductive metal powder concerned unlike the conductive metal powder concerned, or two sorts or more of abbreviation -- spherical metal powder is added and constituted by the conductive metal powder concerned. and the content of the above-mentioned conductive metal powder -- a conductor -- more than 75wt% of the whole powder ingredient for formation -- it is -- the above -- substantial -- the abbreviation for the same presentation -- the content of spherical metal powder -- a conductor -- it is characterized by being less than [of the whole powder ingredient for formation / 25wt%]. With the conductive paste of this configuration, the detailed metal powder of the same presentation (therefore, it is the meaning which permits the existence of a minor constituent, its qualitative difference, etc.) is [base-metal powder and] ***** rare ***** as restoration auxiliary detailed powder substantially. According to the conductive paste of this configuration, by this, the conductor of the shape of a thin film which has high electrical characteristics (conductivity) can be formed.

[0012] moreover, what [other] is desirable as conductive paste offered by this invention -- a conductor -- the conductive paste which uses the powder ingredient for formation as a principal component -- it is -- the conductor -- abbreviation whose powder ingredient for formation has predetermined particle size distribution and mean particle diameter -- let spherical nickel powder be a subject (henceforth "nickel paste"). and a kind the mean particle diameter of whose of this nickel paste particle size distribution is below the abbreviation quadrants of the mean particle diameter of the nickel powder concerned unlike the nickel powder concerned, or two sorts or more of abbreviation -- spherical metal powder and/or ceramic powder

are added by the nickel powder concerned. It ** and the volume (daily dose) of the above-mentioned metal powder added to the above-mentioned nickel powder and/or ceramic powder is shown by barium titanate powder conversion. That is, it is specified as volume of the barium titanate powder equivalent to the weight (mass) which is the barium titanate powder which has a mean diameter below the abbreviation quadrant of the mean diameter of the nickel powder concerned, and becomes less than [of the nickel powder concerned / 30wt%].

[0013] In nickel paste of the above-mentioned configuration, to base-metal powder slack nickel powder, the metal powder and/or the ceramic powder (namely, barium titanate the type) as restoration auxiliary detailed powder are added so that it may become the above-mentioned daily dose by barium titanate powder conversion. the conductor which makes nickel powder a subject by the particle size blending based on this volume ratio -- nickel which the filling factor of the charge of formation lumber may be raised, as a result is formed in a ceramic base material -- the eburnation of a conductor is realizable. For this reason, according to the nickel paste of this invention, the conductor of the shape of a thin film which can satisfy the demand concerning the miniaturization of ceramic electronic parts, high-capacity-izing, and high-performance-izing of MLCC and others on high level can be formed with the base metal (nickel) which is excellent in a cost side. For this reason, small(slim)-izing and low-pricing of ceramic electronic parts can be attained.

[0014] moreover -- a thing desirable as a nickel paste of this invention -- the above -- a conductor -- abbreviation which accomplishes the subject of the powder ingredient for formation -- it is characterized by the mean particle diameter of spherical nickel powder containing the conductive metal powder which is 0.2-1.0 micrometers and has the mean particle diameter below the abbreviation quadrant of the mean particle diameter of the nickel powder concerned as the above-mentioned metal powder and ceramic powder, and the dielectric powder of a barium titanate system. nickel of the shape of a thin film which is excellent in a mechanical strength with the high bond strength to a ceramic base material (thing containing especially barium titanate) according to the nickel paste of this configuration -- a conductor can be formed. moreover, the shape of a high density thin film nickel which is excellent in electrical characteristics, such as conductivity, with the combination of nickel powder and conductive metal powder (typically detailed nickel powder) according to the nickel paste of this configuration -- a conductor can be formed.

[0015] Moreover, the manufacture approach of the ceramic electronic parts of MLCC and others which are characterized by using the conductive paste (each conductive paste above-mentioned [the example of a type]) obtained by the above-mentioned paste manufacture approach as other side faces of this invention is offered. Typically, by this manufacture approach, the process which calcinates the process which applies the conductive paste concerning above-mentioned this invention to a ceramic base material, and the applied paste principal component (namely, the conductor by which high restoration was carried out powder ingredient for formation) concerned is included. the shape of a thin film which is excellent in electrical characteristics and the mechanical property corresponding to a miniaturization, high-capacity-izing, and high-performance-izing according to this manufacture approach -- the ceramic electronic parts of MLCC and others with which the conductor was formed can be manufactured and offered. moreover, the conductor for preparing the conductive paste of this invention as other side faces of this invention -- the powder ingredient for formation and its manufacture approach are offered. the conductor used for the conductive paste manufacture approach which mentioned the example of a type above -- each conductive paste which is a powder ingredient for formation and was further mentioned above is main -- a component -- a conductor -- the conductor which is a powder ingredient for formation and is specified as each claim like a publication -- they are a powder ingredient for formation, and its manufacture approach.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of this invention is explained.

[0017] the conductive paste of this invention -- a principal component -- a conductor -- as a powder ingredient for formation the technique of screen printing and others -- a ceramic base material (an alumina substrate --) the conductor in the dry paint film or its baking object of the paste origin applied to the glass substrate etc. -- in order to raise the filling factor (the maximum filling factor) of the powder ingredient for formation abbreviation whose mean particle diameter it is different particle size distribution to the base-metal powder which has predetermined particle size distribution and mean particle diameter, and is below the quadrant (desirable -- 1 of a quadrant - 8 minutes -- especially -- 1/6 to about 1/8) of the base-metal powder concerned -- spherical restoration auxiliary detailed powder that specified quantity addition should just be carried out A limit is not prepared especially in the class or size (particle size) of base-metal powder and restoration auxiliary detailed powder.

[0018] for example, abbreviation which has the mean diameter of mum order (typically 1.0-10 micrometers)

-- each conductive base-metal powder, such as a conductive exotic powdered metal which consists of spherical silver, gold, platinum, palladium, or those alloys, and nickel, copper, can be suitably used as conductive metal powder (base-metal powder) concerning this invention. The meaning which applies this invention to the conductive paste which uses base metal, such as nickel, as a principal component, and its preparation when attaining low cost-ization of ceramic electronic parts, such as MLCC manufactured, is large. moreover -- without it spoils electrical characteristics (conductivity etc.) and mechanical properties (bond strength etc.) -- the shape of film comparatively thinner than before -- the conductive metal powder which has the mean particle diameter of submicron order (preferably 0.1-1.0 micrometers) from a viewpoint of forming a conductor is suitable especially as base-metal powder. For example, when using nickel paste of this invention for applications, such as internal electrode formation of MLCC, as for the mean particle diameter of base-metal powder slack nickel powder, it is desirable that it is 0.2-1.0 micrometers, and it is desirable that it is especially 0.4-0.6 micrometers (for example, 0.5 micrometers). Moreover, as for the specific surface area (based on BET) of nickel powder, it is desirable that it is 1-10m²/g.

[0019] As restoration auxiliary detailed powder added by such base-metal powder on the other hand It can contribute to the improvement in a filling factor of the base-metal powder (conductor powder ingredient for formation) to be used. abbreviation whose mean particle diameter the base-metal powder concerned and particle size distribution differ from each other, and is extent below the quadrant (preferably 1 / 4 - 1/8, especially 1 / 6 - 1/8) of that of the base-metal powder concerned -- it is not limited to specific metal and ceramic powder that what is necessary is just spherical detailed powder. Although it may differ according to the application to be used, the spherical detailed powder of various dielectric powder metallurgy group oxides can be used, for example as this restoration auxiliary detailed powder. In addition, as this restoration auxiliary detailed powder, what does not spoil remarkably the conductivity (low resistivity) of the conductive paste of this invention, solder wettability, solder thermal resistance, bond strength, etc. is desirable. For example, as ceramic powder, glass powder, an inorganic oxide (metallic oxide), etc. are mentioned. For example, as a metallic oxide, oxides, such as aluminum, Zr, Ti, Si, Pb, Fe, W, Mn, Bi, Nb, Ta, Mo, calcium, Sr, Ba, and Mg, or a high-melting rare earth (namely, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) oxide is mentioned. Moreover, as dielectric powder, such mixture etc. is mentioned to carbide, such as nitrides, such as a common ingredient with the ceramic base material to be used, for example, the oxide of a barium titanate system, silicon nitride, and aluminum nitride, and silicon carbide, and titanium carbide, and a list. the shape of film formed from the conductive paste of this invention by adding the above ceramic powder (the above-mentioned metallic oxide being included) -- thermal resistance, bond strength, etc. of a conductor can be raised further.

[0020] Moreover, base-metal powder and the metal powder (typically the same or the end of spherical powder when it consists of similar raw materials, and specific gravity is the same as that of base-metal powder or the detailed metal powder to approximate, and particle size distribution and mean particle diameter differ from base-metal powder) which is the same presentation substantially are included by the metal powder which can be used as restoration auxiliary detailed powder. without it spoils the physical properties of the electrical characteristics which the metal powder concerned has, and others by what the metal powder of the real same presentation from which this mean particle diameter and particle size distribution are different is combined for (it mixes) -- base-metal powder -- the shape of film which is more precise and is excellent in a mechanical strength or conductivity as compared with the powder ingredient which changes since independent -- a conductor can be formed. In addition, the particle size distribution and mean particle diameter of restoration auxiliary detailed powder to be used are specified according to the target particle size distribution and mean particle diameter of base-metal powder. For example, when mean particle diameter uses as base-metal powder metal powder which is 0.5 micrometers, a thing with a mean particle diameter of 0.125 micrometers or less can be used as restoration auxiliary detailed powder.

[0021] By the way, the sharp thing of particle size distribution of the powder ingredient used as base-metal powder and restoration auxiliary detailed powder from a viewpoint on a restoration disposition is desirable. It is because the thing of sharp (narrow) particle size distribution can perform proper particle size blending to accuracy more. Although it does not limit especially, when mean particle diameter uses as base-metal powder metal powder which is about 0.5 micrometers, for example 70% of the whole abbreviation and the particle beyond it 60 - 140% of size range of the mean particle diameter concerned (preferably 80 - 120% of size range of the mean particle diameter concerned), The thing of sharp particle size distribution to which 70% of the whole abbreviation and the particle beyond it specifically belong to the range of 0.3-0.7 micrometers (preferably particle size of 0.4-0.6 micrometers) particle size is desirable. Moreover, when mean particle diameter uses as base-metal powder metal powder which is about 1.0 micrometers, the thing

of sharp particle size distribution to which 70% of the whole abbreviation and the particle beyond it belong to the range of 0.6-1.4 micrometers (preferably particle size of 0.8-1.2 micrometers) particle size is desirable. Although a thing with a mean particle diameter of 0.125 micrometers or less (preferably 0.125-0.0625 micrometers, more preferably 0.083-0.062 micrometers) can be used as restoration auxiliary detailed powder in the case of on the other hand using the base-metal powder whose above-mentioned mean particle diameter is about 0.5 micrometers The size range 70% of the whole abbreviation and whose particle beyond it are about 60 - 140% of the mean particle diameter concerned (preferably about 80 - 120% of size range), Mean particle diameter is specifically 0.125 micrometers of abbreviation, and the thing of sharp particle size distribution to which 70% of the whole abbreviation and the particle beyond it belong to the range of 0.075-0.15 micrometers (preferably particle size of 0.1-0.15 micrometers) particle size is desirable. Although a thing with a mean particle diameter of 0.25 micrometers or less (preferably 0.25-0.125 micrometers, more preferably 0.25-0.167 micrometers) can be used as restoration auxiliary detailed powder in the case of similarly using the base-metal powder whose above-mentioned mean particle diameter is about 1.0 micrometers About 60 - 140% of size range of the mean particle diameter concerned (preferably about 80 - 120% of size range of the mean particle diameter concerned), The thing of sharp particle size distribution to which 70% of the whole abbreviation and the particle beyond it specifically belong to the range of 0.075-0.175 micrometers (preferably particle size of 0.1-0.15 micrometers) particle size is desirable.

[0022] in addition -- if in charge of operation of this invention -- both base-metal powder and restoration auxiliary detailed powder -- abbreviation -- as long as it is spherical, those manufacture approaches are not restricted. For example, spherical ceramic powder, such as spherical metal powder of nickel and others, and a silica, an alumina, receives suitably what was manufactured by the approach learned conventionally, and it should just be used for it. For example, the so-called spray drying method is mentioned as one of the common knowledge approaches which manufactures the ceramic particle of a spherical silica and others. Moreover, metal powder, such as nickel powder, can be manufactured with evaporative decomposition or the so-called CVD method. In operation of this invention, the end of spherical powder it was manufactured by the approach of these known can come to hand suitably (manufacture or purchasing), and can be used. [0023] next, the conductor which is the principal component of the conductive paste of this invention -- preparation of the powder ingredient for formation is explained. This powder ingredient is a powder ingredient constituted by adding the restoration auxiliary detailed powder of description which was mentioned above to that principal component slack base-metal powder. What is necessary is to ** and to just be set up about the addition of this restoration auxiliary detailed powder within limits which fulfill the following conditions. namely, the conductor with which the filling factor (the shape of as a result, film after baking precision of a conductor) of the powder ingredient concerned in the dry paint film obtained when the conductive paste of this invention is applied to a ceramic base material consists only of base-metal powder - what is necessary is just to set up an addition in the range which becomes higher than the filling factor of the powder ingredient concerned in the dry paint film obtained when the paste of the powder ingredient for formation is applied to a ceramic base material As generally mentioned above between the base-metal powder and restoration auxiliary detailed powder to be used, when there is a difference between suitable mean particle diameter and particle size distribution, according to the addition of the restoration auxiliary detailed powder concerned, the above-mentioned filling factor improves until it reaches a predetermined addition. therefore, operation of this invention -- in -- the addition (content) of restoration auxiliary detailed powder can be determined that what is necessary is just to be (the conductor which consists only of base-metal powder also with the addition exceeding the predetermined addition concerned, of course as mentioned above -- what is necessary is just the range where the filling factor of the powder ingredient in a dry paint film becomes high from the case where the paste of the powder ingredient for formation is used), without requiring too much experiment until it results in the predetermined addition concerned. although it is not what is limited especially -- as restoration auxiliary detailed powder -- base-metal powder -- substantial -- the abbreviation for the same presentation -- the case where spherical metal powder is used -- the content -- a conductor -- the amount used as less than [of the whole powder ingredient for formation / 25wt%] -- desirable -- a conductor -- it is good to add the amount which becomes 5 - 20wt% of the whole powder ingredient for formation (especially preferably 15 - 20wt%). a conductor -- it is [in the case of the addition which are / a possibility that the restoration auxiliary detailed powder of the amount of volume exceeding the gap between particles of base-metal powder may be added] and is not more desirable than 25wt(s)% of the whole powder ingredient for formation. It is because a filling factor may fall to reverse by existence of the restoration auxiliary detailed powder which cannot finish going into the gap concerned (refer to the below-mentioned example). in addition, the above -- it is shown that an addition with them is

desirable in operation of this invention. [to it] [than the theoretical value concerned] [comparatively more / the upper limit of a suitable addition is higher than the theoretical value concerning the maximum filling factor of the binary system from which particle size differs to mutual, and] In addition, the theoretical value (theoretical addition) applied to the maximum filling factor of binary system here is calculated as follows. That is, in the cubic-closest-packing structure which has arranged the ball (primary ball) of a radius r_1 at each lattice point of a face-centered cubic lattice, a filling factor is 74.05% and voidage becomes 25.95%. On the other hand, when the greatest particle which can be arranged in the clearance concerned in the clearance between the primary balls which constitute the cubic-closest-packing structure concerned (namely, center-of-gravity location of the regular tetrahedron which consists of the primary ball which adjoins mutually), i.e., the particle of the path which touches the each first ball which adjoins centering on the center-of-gravity location concerned, (restoration auxiliary particle) has been arranged, the filling factor becomes 81.00% and voidage becomes 19.00%. That is, the part (6.95%) which deducted the filling factor (74.05%) of cubic-closest-packing structure from the filling factor (81.00%) concerned serves as volume of the above-mentioned restoration auxiliary particle. From this, the theoretical addition of restoration auxiliary detailed powder (equivalent to the above-mentioned restoration auxiliary particle) to 3 is drawn with 3 9.39cm based on $74.05:6.95 \times 100:9.39$ 100cm (equivalent to the up Norikazu following ball) of base-metal powder.

[0024] Moreover, when applying this invention to nickel paste, the addition of the restoration auxiliary detailed powder to base-metal powder slack nickel powder (nickel powder whose mean particle diameter is 0.2-1.0 micrometers preferably, nickel powder whose mean particle diameter is 0.5 micrometers of abbreviation especially preferably) can be specified as volume in the barium titanate powder conversion which have preferably the mean particle diameter of the size which becomes below the abbreviation quadrant of the mean particle diameter of the nickel powder concerned. 100g (1cm 3×8.9 g) of for example, nickel powder whose mean particle diameter is 0.5 micrometers under ordinary temperature ordinary pressure Therefore, the suitable addition of the restoration auxiliary detailed powder added to 3 100g $\times 11.2$ cm It is generalizable as a capacity (it is 3 5.0cm by the case where they are the barium titanate powder conversion which are 30g) which the barium titanate powder (1cm 3×6.0 g) of the weight (namely, 30g or less) equivalent to less than [of the nickel powder concerned / 30wt%] occupies. the conductor used for nickel paste of this invention by these barium titanate conversion -- it can determine with the powder ingredient for formation, without repeating an excessive experiment and performing an addition (volume) suitable (namely, -- irrespective of the size of the specific gravity of the powder concerned) irrespective of the class of restoration auxiliary detailed powder.

[0025] the conductor which \times and is applied to this invention -- the powder ingredient for formation can be easily obtained by mixing the base-metal powder of the specified quantity, and the restoration auxiliary detailed powder of a suitable addition. in addition, before this mixed processing distributes a powder ingredient to a vehicle, it may be performed independently, or it may be performed by combining with the distribution to the vehicle concerned (namely, -- in this case -- a conductor -- the preparation process of the powder ingredient for formation and the distributed process to the vehicle of the powder ingredient concerned are performed simultaneously). In addition, the powder mixing means usually used from the former as this mixed approach can be especially used without a limit. For example, it is good to use various mixers, mills, etc. (for example, planetary mill), and to agitate and mix these powder. thus, the prepared conductor -- typically with the powder ingredient for formation, two or the peak beyond it is accepted in the particle-size-distribution curve. the conductor which this requires for this invention -- the powder ingredient for formation can become one index which shows that it is the multicomponent system ingredient which mixed two or the powder beyond it with which particle size distributions differ mutually.

[0026] Next, the accessory constituent which constitutes the conductive paste of this invention is explained. the above which contributes the conductive paste of this invention to the improvement in a filling factor -- a conductor -- the same matter as the conventional conductive paste other than the powder ingredient for formation may be contained as an accessory constituent. as the indispensable accessory constituent of the conductive paste of this invention -- the above -- a conductor -- the organic medium (vehicle) which distributes the powder ingredient for formation is mentioned. if in charge of operation of this invention -- this organic vehicle -- a conductor -- what is used for conventional conductive paste can be especially used without a limit that what is necessary is just what distributes the powder ingredient for formation. For example, high-boiling point organic solvents, such as cellulose type giant molecules, such as ethyl cellulose, ethylene glycol and a diethylene-glycol derivative, toluene, a xylene, a mineral spirit, butyl carbitol, and terpineol, are mentioned.

[0027] Moreover, unless the conductivity (low resistivity) of the paste concerned, solder wettability, solder thermal resistance, bond strength, etc. are spoiled remarkably, various organic additives can be included in the conductive paste of this invention as an accessory constituent. For example, as this organic additive, various coupling agents, such as a silicon system aiming at the improvement in adhesion with various kinds of organic binders (a binder which may overlap the above-mentioned vehicle and is different separately may be added), and a ceramic base material, a titanate system, and an aluminum system, etc. are mentioned. As an organic binder, what uses acrylic resin, an epoxy resin, phenol resin, alkyd resin, a cellulose type giant molecule, polyvinyl alcohol, etc. as the base is mentioned, for example. What can give good viscosity and paint film (adhesion film to base material) organization potency to the conductive paste of this invention is suitable. Moreover, various photopolymerization nature compounds and photopolymerization initiators may be added suitably to give a photoresist (photosensitivity) to the conductive paste of this invention.

[0028] In addition, to the conductive paste of this invention, a surfactant, a defoaming agent, a plasticizer, a thickener, an antioxidant, a dispersant, polymerization inhibitor, etc. can be suitably added if needed other than the above. Detailed explanation is omitted that these additives should just be what may be used for preparation of conventional conductive paste.

[0029] Next, preparation of the conductive paste of this invention is explained. the conductive paste of the former [conductive paste / of this invention] -- the same -- typical -- the above -- a conductor -- it can prepare easily by mixing with an organic medium (vehicle) with the powder ingredient for formation. In addition, you may add to a vehicle independently and base-metal powder and restoration auxiliary detailed powder may add what mixed and obtained these beforehand. At this time, it is good to add and mix an additive which was mentioned above if needed. for example, the kneading machine of 3 roll mills and others -- using -- a conductor -- the powder ingredient for formation and various additives are directly mixed with a predetermined compounding ratio with an organic vehicle, and the conductive paste of this invention may be prepared by what is made to scour each other mutually (it kneads).

[0030] the shape of next, film using the conductive paste of this invention -- a conductor -- the suitable example concerning formation (namely, manufacture of ceramic electronic parts) is explained. the conductive paste of this invention -- the base material (substrate) top made from a ceramic -- the shape of film, such as wiring and an electrode, -- it can be dealt with like the conductive paste conventionally used for forming a conductor, and a well-known approach can be conventionally adopted especially without a limit. Typically, by screen printing, the dispenser applying method, etc., as it becomes the configuration and thickness for which it asks, a ceramic base material (substrate) is plastered with conductive paste. Subsequently, the applied paste component is calcinated and (burned) stiffened by carrying out predetermined time heating on desirable heating conditions (it being 1100-1300 degrees C preferably by nickel paste, although the 600-1300 degrees C of the highest burning temperature are 700-1000 degrees C typically in general) suitable after desiccation and in a heater. By performing this processing of a series of, the ceramic electronic parts (for example, the electrode of MLCC, a hybrid IC, the ceramic wiring board for construction of a multi chip module) with which the conductors (wiring, electrode, etc.) of the shape of thin film made into the object were formed are obtained. It **, and still more advanced ceramic electronic parts (for example, a hybrid IC and a multi chip module) can be obtained by applying the well-known construction approach conventionally, assembling the ceramic electronic parts concerned and using as an ingredient. In addition, since especially this construction approach itself is not what this invention is characterized, detailed explanation is omitted. the shape of in addition, film which excels the conventional thing in compactness as above-mentioned according to the conductive paste of this invention although application definition is not meant -- a conductor can be formed. For this reason, thickness is suitable for the conductive paste of this invention not only for formation of the conductor which is about 10-30 micrometers but the application which forms the conductor of comparatively thin thickness 10 micrometers or less. the shape of for example, film which is excellent in the compactness of 1.5-3-micrometer thickness desirable as a nickel internal electrode for MLCC -- a conductor can be formed.

[0031]

[Example] It is not what meant hereafter limiting to what shows this invention to this example although some examples about this invention are explained.

[0032] nickel paste which uses barium titanate powder as restoration auxiliary detailed powder as a <example 1> example 1 was prepared. namely, the conductor applied to 100g of nickel powder whose mean diameter is about 0.4 micrometers at this example by [which are equivalent to 10wt(s)% of the nickel powder concerned in the barium titanate powder whose mean diameter is about 0.1 micrometers] carrying out amount (10g) addition, and agitating and mixing -- the powder ingredient for formation was prepared.

next, the conductor obtained the account of a top -- nickel paste was prepared using the powder ingredient for formation. namely, final paste concentration (weight ratio) -- a conductor -- weighing capacity of these ingredients was carried out so that powder ingredient 55wt% for formation (nickel powder 50wt% and barium titanate powder 5wt%) and the remainder might serve as a solvent (42wt%) and a binder (resin: 3wt%), and it kneaded using 3 roll mills. nickel paste concerning this example was prepared by this.

[0033] <Example 1 of a comparison> Except for the mean particle diameter of the used barium titanate powder being about 0.2 micrometers, the same processing as the above-mentioned example 1 was performed, and nickel paste concerning this example of a comparison was prepared.

[0034] without it adds the <example 2 of comparison> barium titanate powder -- the above-mentioned nickel powder -- as it is -- a conductor -- nickel paste which uses it as a powder ingredient for formation, and relates to this example of a comparison was prepared. In addition, final paste solid content concentration is the same as an example 1.

[0035] The paint film was formed on the glass base material using <assessment (the 1) of an example of trial 1: paint film consistency>, next nickel paste which relates to the examples 1 and 2 of a comparison at example 1 list, respectively, and the paint film consistency (g/cm³) was measured. That is, each conductive paste was applied based on screen printing general in the front face of a glass base material (substrate made from a soda lime whose thickness is about 1.3mm), and the paint film of predetermined thickness was formed. Then, desiccation processing for 15 minutes was performed at 100 degrees C using the far-infrared dryer. this desiccation processing -- a paint film to a solvent -- volatilizing -- a conductor -- the dry paint film which consists of the powder ingredient for formation was obtained. Subsequently, the paint film consistency was computed by having measured paint film weight and paint film thickness about the obtained dry paint film. A result is shown in a table 1.

[0036]

[A table 1]

導体ペースト	実施例 1	比較例 1	比較例 2
Ni 粉末 平均粒径 (μm)	0.5	0.5	0.5
チタン酸バリウム 添加量 (g/100gNi)	10.0	10.0	無添加
平均粒径 (μm)	0.1	0.2	—
塗膜密度 (g/cm ³)	5.05	4.65	4.75

[0037] The consistency of the dry paint film obtained from the conductive paste concerning an example 1 far exceeded the consistency of the dry paint film obtained from each conductive paste of the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison so that clearly from a table 1. this result -- a base metal -- powder -- the conductor which constitutes a dry paint film by optimum-dose-adding and mixing the barium titanate powder whose mean diameter is below the quadrant of the powder concerned to nickel powder -- the filling factor of the powder ingredient for formation -- improving -- obtaining -- the shape of as a result, film -- it is shown that eburnation of the structure of a conductor can be carried out. On the other hand, the improvement in this filling factor, i.e., the densification of a dry paint film, is not only unrealizable, but in the conductive paste (example 1 of a comparison) which added and mixed barium titanate powder with a comparatively large particle size with which a mean diameter exceeds the quadrant of the above-mentioned nickel powder, and obtained it, decreasing a filling factor on the contrary rather than barium titanate powder a non-added thing (example 2 of a comparison) was checked (table 1 reference).

[0038] nickel paste which uses nickel powder of the same presentation as restoration auxiliary detailed powder substantially as a <example 2> example 2 was prepared. namely, the conductor applied to this example by adding 9.4g (henceforth "subnickel powder") of nickel powder whose mean particle diameter is about 0.1 micrometers, and agitating and mixing to 100g (henceforth "main nickel powder") of nickel powder whose mean particle diameter is about 0.5 micrometers -- the powder ingredient for formation was prepared. namely, the conductor concerning this example -- the content of subnickel powder (namely, metal powder equivalent to the above-mentioned restoration auxiliary detailed powder) of the powder ingredient for formation -- a conductor -- it is 8.6wt(s)% of the whole powder ingredient for formation. next, this conductor -- the powder ingredient for formation was used, the same kneading processing as the above-mentioned example 1 was performed, and nickel paste concerning this example was prepared.

[0039] the conductor applied to this example by adding 14.8g of subnickel powder, and agitating and mixing to 100g of <example 3> main nickel powder -- the powder ingredient for formation was prepared. namely,

the conductor concerning this example -- the content of subnickel powder of the powder ingredient for formation -- a conductor -- it is 12.9wt(s)% of the whole powder ingredient for formation. next, this conductor -- the powder ingredient for formation was used, the same kneading processing as the above-mentioned example 1 was performed, and nickel paste concerning this example was prepared.

[0040] the conductor applied to this example by adding 20.8g of subnickel powder, and agitating and mixing to 100g of <example 4> main nickel powder -- the powder ingredient for formation was prepared. namely, the conductor concerning this example -- the content of subnickel powder of the powder ingredient for formation -- a conductor -- it is 17.2wt(s)% of the whole powder ingredient for formation. next, this conductor -- the powder ingredient for formation was used, the same kneading processing as the above-mentioned example 1 was performed, and nickel paste concerning this example was prepared.

[0041] the conductor applied to this example of a comparison by adding 100g of subnickel powder, and agitating and mixing to 100g of <example 3 of comparison> main nickel powder -- the powder ingredient for formation was prepared. namely, the conductor concerning this example of a comparison -- the content of subnickel powder of the powder ingredient for formation -- a conductor -- it is 50wt(s)% of the whole powder ingredient for formation. next, this conductor -- the powder ingredient for formation was used, the same kneading processing as the above-mentioned example 1 was performed, and nickel paste concerning this example of a comparison was prepared.

[0042] without it adds <example 4 of comparison> secondary nickel powder -- main nickel powder (it differs from what was used in the example 2 of a comparison) -- as it is -- a conductor -- it was used as a powder ingredient for formation, the same kneading processing as the above-mentioned example 1 was performed, and nickel paste concerning this example of a comparison was prepared.

[0043] The paint film consistency assessment trial was performed in <assessment (the 2) of an example of trial 2:paint film consistency>, next an example 2 - 4 lists using nickel paste concerning the examples 3 and 4 of a comparison on the same conditions as the above-mentioned example 1 of a trial. A result is shown in a table 2.

[0044]

[A table 2]

導体ペースト	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
主Ni粉末					
平均粒径 (μm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
含有率 (wt%)	91.4	87.1	82.8	50.0	100.0
副Ni粉末					
平均粒径 (μm)	0.1	0.1	0.1	0.1	—
含有率 (wt%)	8.6	12.9	17.2	50.0	0
塗膜密度 (g/cm ²)	5.67	5.73	5.69	5.41	5.61

[0045] Each consistency of each dry paint film obtained from each nickel paste concerning examples 2-4 exceeded the consistency of the dry paint film obtained from each nickel paste of the example 3 of a comparison, and the example 4 of a comparison so that clearly from a table 2. the conductor which constitutes a dry paint film when it optimum-dose-adds and this result mixes subnickel powder whose mean particle diameter is below the quadrant of the powder concerned to main nickel powder -- the filling factor of the powder ingredient for formation (namely, nickel powder) -- improving -- obtaining -- as a result, the shape of film nickel -- it is shown that eburnation of the structure of a conductor can be carried out. On the other hand, the improvement in this filling factor, i.e., the densification of a dry paint film, is not only unrealizable, but in nickel paste (example 3 of a comparison) which added and mixed subnickel powder of an excessive amount, and obtained it to main nickel powder, decreasing a filling factor on the contrary rather than subnickel powder non-added thing (example 4 of a comparison) was checked (table 2 reference).

[0046] <Assessment [of an example of trial 3:paint film consistency] (the 3)> barium titanate powder (mean particle diameter of about 0.1 micrometers) was used as ceramic add-in material (namely, restoration auxiliary detailed powder concerning this invention), some nickel pastes with which the additions differ mutually were prepared, and the relation of the addition and paint film consistency was investigated. namely, the conductor which total [from which a barium titanate powder addition differs the above-mentioned barium titanate powder to 100g of nickel powder whose mean diameter is about 0.4 micrometers 0g, 7.5g, 10g, 12.5g, 15g, 17.5g, 20g, or by 30g's adding, and agitating and mixing] eight -- the powder ingredient for formation was prepared. subsequently, the same kneading processing as the above-mentioned example 1 -- carrying out -- these conductors -- nickel paste was prepared from the powder ingredient for

formation, respectively. Subsequently, the paint film consistency assessment trial of each nickel paste was performed on the same conditions as the above-mentioned example 1 of a trial. A result is shown in a table 3 and drawing 1.

[0047]

[A table 3]

セラミック添加材 添加量 (g/100gNi)	0	7.5	10	12.5	15	17.5	20	30
乾燥塗膜密度(g/cm ³)	5.38	5.74	5.76	5.77	5.79	5.8	5.79	5.63

[0048] As shown in a table 3 and drawing 1, the dry paint film formed from nickel paste containing ceramic add-in material created in the example of an exam was higher-density than the dry paint film formed from nickel paste which has not added ceramic add-in material (barium titanate powder) at all. In especially nickel paste that added 10-20g and obtained ceramic add-in material to nickel100g, the densification of a dry paint film was remarkable.

[0049]

[Effect of the Invention] clear also from the above example -- as -- the conductor of this invention -- the conductor which constitutes the dry paint film on a ceramic base material according to the conductive paste which makes a principal component the powder ingredient for formation, and it -- the filling factor of the powder ingredient for formation can be raised conventionally. for this reason, the conductive paste of this invention -- the shape of film of ceramic electronic parts, such as MLCC, -- the shape of thin film of the precise structure of excelling in mechanical properties, such as electrical characteristics, such as conductivity, and bond strength, by applying to formation of a conductor -- the ceramic electronic parts, with which the conductor was formed can be manufactured.

[Translation done.]

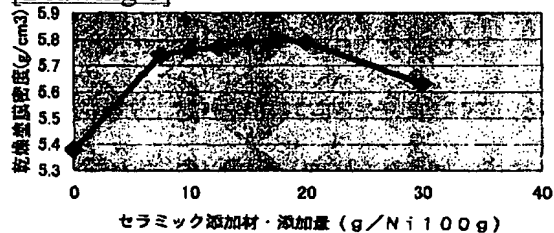
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-245874

(P2002-245874A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 B 13/00 1/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00 1/00	5 0 3 C 5 E 0 0 1 K 5 G 3 0 1 L A
1/22 H 0 1 G 4/12	3 6 1	1/22 H 0 1 G 4/12	3 6 1
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-46220(P2001-46220)

(22) 出願日 平成13年2月22日 (2001.2.22)

(71) 出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド
愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号

(72) 発明者 杉村 健一

愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(74) 代理人 100091742

弁理士 小玉 秀男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導体ペースト及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 緻密な構造の膜状導体をセラミック基材に形成し得る導体ペースト及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 上記課題を解決する導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストの製造方法は、その導体形成用粉末材料を調製する工程と、該粉末材料をビヒクルに分散する工程とを包含する。そして、その導体形成用粉末材料の調製は、当該粉末材料の主体を成す所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末に対し、その導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が当該導電性金属粉末の平均粒径の4分の1以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末を添加することによって行われる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストを製造する方法であって、

その導体形成用粉末材料を調製する工程と、該粉末材料をビヒクルに分散する工程とを包含し、

その導体形成用粉末材料の調製は、該粉末材料の主体を成す所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末に対し、導体ペーストをセラミック基材に塗布したときの乾燥塗膜における該粉末材料の充填率が該導電性金属粉末のみから成る場合の導体形成用粉末材料の充填率よりも高くなる分量で、該導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が該導電性金属粉末の平均粒径の略 4 分の 1 以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末を添加することによって行われる、導体ペースト製造方法。

【請求項 2】 導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストであって、

その導体形成用粉末材料は、所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末を主体とするものであり、本導体ペーストをセラミック基材に塗布して得られた乾燥塗膜における該導体形成用粉末材料の充填率が該導電性金属粉末のみから成る導体形成用粉末材料の充填率よりも高くなる分量で、該導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が該導電性金属粉末の平均粒径の略 4 分の 1 以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末が該導電性金属粉末に添加されて構成されている、導体ペースト。

【請求項 3】 導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストであって、

その導体形成用粉末材料は、所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末を主体とするものであり、その導電性金属粉末と実質的に同一組成の略球状の金属粉末であって該導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が該導電性金属粉末の平均粒径の略 4 分の 1 以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末が該導電性金属粉末に添加されて構成されており、ここで該導電性金属粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の 75 wt% 以上であり、該実質的に同一組成の略球状の金属粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の 25 wt% 以下である、導体ペースト。

【請求項 4】 導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストであって、

その導体形成用粉末材料は、所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状のニッケル粉末を主体とするものであり、該ニッケル粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が該ニッケル粉末の平均粒径の略 4 分の 1 以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末が該ニッケル粉末に添加されて構成されており、

ここで該ニッケル粉末に対して添加された該金属粉末及

び／又はセラミック粉末の容積は、該ニッケル粉末の平均粒径の略 4 分の 1 以下の平均粒径を有するチタン酸バリウム粉末であって該ニッケル粉末の 30 wt% 以下となる重量に相当するチタン酸バリウム粉末の容積として規定される、導体ペースト。

【請求項 5】 前記導体形成用粉末材料の主体を成す略球状のニッケル粉末の平均粒径は 0.2 ~ 1.0 μm であり、前記金属粉末及びセラミック粉末として、該ニッケル粉末の平均粒径の略 4 分の 1 以下の平均粒径を有する導電性金属粉末及びチタン酸バリウム系の誘電体粉末を含有する、請求項 4 に記載の導体ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、積層セラミックコンデンサその他のセラミック電子部品（種々の回路素子を包含する。）に導体（内部電極等）を形成する用途に用いられる導体ペースト及びその製造方法に関する。また、当該導体ペーストを使用したセラミック電子部品の製造に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器の小型化・精密化に伴い、それに使用される積層セラミックコンデンサセラミック（以下「MLCC」という）等のセラミック電子部品の小型化、高容量化および高性能化が望まれている。このことを実現するための一つの条件は、そのようなセラミック電子部品に形成される電極や配線等の膜状導体（薄い層状に形成された導体一般をいう。以下同じ。）を、電気的特性や機械的特性を損なうことなく従来よりもさらに薄くセラミック基材（誘電体層）上に形成することである。そして、かかる条件を満足させるための一方策として、そのような膜状導体を形成するための材料である導体ペースト自体の物性及び組成の改良・変更が挙げられる。

【0003】 例えば、特開平 6-290985 号公報や特公平 6-50702 号公報には、ニッケルを導体形成の主成分とする MLCC 内部電極形成用途の導体ペーストであって、当該ニッケル粉末に所定の割合で種々の金属酸化物を添加したことを特徴とする導体ペーストが開示されている。かかる導体ペーストによると、焼成後のセラミック電子部品にクラックやデラミネーションといわれる剥離破壊の発生を防止し得ることがこれら公報に記載されている。また、特開平 11-214242 号公報には、セラミック基材上に形成された薄膜導体のデラミネーションの発生防止及び耐熱衝撃特性（即ち 300 °C 程度の高温処理（半田付け等）後にも膜状導体にクラックを発生させ難い耐熱特性）の向上を図るべく、導体形成の主成分たるニッケル粉末に、Ti、Zr、Ta、Hf、Nb 又は希土類元素の金属粉末あるいはそれらの炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物等から成る粉末を添加したことを特徴とする導体ペーストが開示されてい

る。また、特開平10-144561号公報には、ニッケルを導体形成の主成分とするMLCC外部電極（端子電極）形成用途の導体ペーストであって、当該ニッケル粉末に所定の割合で種々の共生地（即ちセラミック基材と同じ無機成分から成る粉末）を添加したことを特徴とする導体ペーストが開示されている。かかる導体ペーストによると、内部電極と外部電極との良好な導電性を確保するとともに、当該外部電極とセラミック基材との密着性に優れたMLCCが製造し得ることが当該公報に記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記各公報に記載の導体ペーストはいずれも膜状導体そのものの薄層化に着目して開発されたものではない。このため、これら公報に記載の導体ペーストによって従来よりも比較的薄い膜状導体を形成した場合、従来の比較的厚い膜状導体と同様の電気的特性や機械的特性が保障されるものではない。すなわち、膜状導体をより一層薄層化する一方で電気的特性（導電性）や機械的特性（接着強度）を実用上十分なレベルに保持するためには、膜状導体を形成する無機・金属系粉末材料（以下「導体形成用粉末材料」という）の充填率（密度）を向上させる必要がある。十分な充填率即ち緻密さが具備されないと、膜状導体の内部構造が粗となり、結果、焼成（焼き付け）時の収縮によって導体内部に電気的断線又は導電率低下の原因となる微小クラックやポアが発生し易くなるからである。さらにはセラミック基材との密着性（接着強度）が低下し、機械的特性を低下させる虞もある。そして、かかる電気的及び機械的特性に関する不具合は、形成する膜状導体の厚みが薄いほどより顕在化するものである。然るに上述の各公報に記載の発明はいずれもかかる導体形成用粉末材料の充填率向上について考慮していない。

【0005】そこで、本発明は、上述したような従来の導体ペーストに関する問題点を解決すべく創出されたものであり、その目的とするところは、セラミック基材に導体を形成するための導体ペーストであって、実用上十分なレベルの電気的特性及び／又は機械的特性を維持しつつ従来よりも薄く且つ緻密な膜状導体を形成し得る導体ペーストを提供することである。また、本発明の他の目的は、そのような導体ペーストを製造する方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、そのような導体ペーストを用いてセラミック電子部品を製造する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ペーストを構成する導体形成用粉末材料の粒度分布を適切化すること即ち導体形成用粉末材料を調製する際の好適な粒度配合の実現によって上記充填率の向上を果たし得ることを見出し、本発明を創出するに至った。そして、上記目

的を達成するべく本発明は、以下のように特定される導体ペースト製造方法を提供する。すなわち、本発明によって提供される方法は、導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストの製造方法であって、その導体形成用粉末材料を調製する工程と、当該粉末材料をビヒクルに分散する工程とを包含する。そして、その導体形成用粉末材料の調製は、当該粉末材料の主体を成す所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末に対して、導体ペーストをセラミック基材に塗布したときの乾燥塗膜における当該粉末材料の充填率が上記主体を成す導電性金属粉末のみから成る場合の導体形成用粉末材料の充填率よりも高くなる分量で、当該導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が当該導電性金属粉末の平均粒径の略4分の1以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末を添加することによって行われる。

【0007】なお、本発明の特定に関して「平均粒径」というときは、粉末（粉体）を構成する一次粒子の粒子径に基づいて導き出された概算値をいう。典型的には、SEM等の電子顕微鏡観察に基づいて概算された平均粒径をいう。また、本明細書において「略球状の粉末」とは、当該粉末を構成する粒子（一次粒子）の70wt%以上が球又はそれに類似する形状を有していることをいう。典型的には当該粉末を構成する粒子の70wt%以上がアスペクト比（即ち粒子の長径に対する短径の比率）80%以上である場合をいう。また、本明細書において「粒度分布が異なる」とは、比較する二つの粉末（二成分）間において構成粒子の大部分（典型的には粉末の70wt%以上）の粒子径が相互に異なっている（重複しない）ことをいう。具体的には、当該二つの粉末各々の粒度分布曲線（一般に横軸が粒子径を示し縦軸が粒子存在割合を示す座標平面上に表される）が横軸方向に実質的に重ならないか又はその一端部のみが重なる場合をいう。従って、本明細書において定義される相互に粒度分布が異なる二つの粉末を混合した場合には、典型的には、その粒度分布曲線において二つのピークが相互に隔離した所定の部位（典型的には混合前の各粉末の平均粒径に対応する部位）にみられる。

【0008】かかる導体ペースト製造方法では、導体形成用粉末材料の主体を成す略球状の導電性金属粉末（以下「主金属粉末」という）に対して、異なる粒度分布を有し且つその平均粒径が主金属粉末の略4分の1以下である金属粉末及び／又はセラミック粉末（以下これら微細な粉末を「充填補助微細粉末」と総称する）を添加することによって、導体形成用粉末材料から成る上記塗膜中における充填率を向上することができる。このことにより、本製造方法によって得られた導体ペーストによると、セラミック基材上に充填性の高い塗膜すなわち緻密な構造の膜状導体を形成することができる。このため、本製造方法によって得られた導体ペーストは、従来より

10

20

30

40

50

も薄い膜状導体の形成を電気的特性及び／又は機械的特性を損なうことなく実現することができる。

【0009】また、上記製造方法を基礎として、本発明の他の側面として以下のような導体ペーストが提供される。すなわち、本発明によって提供される導体ペーストの一つは、導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストであって、その導体形成用粉末材料は、所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末を主体とするものである。そして、本導体ペーストをセラミック基材に塗布して得られた乾燥塗膜における当該導体形成用粉末材料の充填率が当該導電性金属粉末のみから成る導体形成用粉末材料の充填率よりも高くなる分量で、当該導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が当該導電性金属粉末の平均粒径の略4分の1以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末が当該主体たる導電性金属粉末に添加されて構成されている。

【0010】かかる構成の本発明の導体ペーストでは、主金属粉末に対して充填補助微細粉末が充填率向上に寄与する限度を越えない量添加されている。このことにより、従来の主金属粉末単独あるいは当該粉末とその他の金属又はセラミック粉末（本発明のように粒度配合や平均粒径の最適化を施していない）との混合物から成る膜状導体と比較して、電気的特性や機械的特性を維持しつつ、より薄い膜状導体をセラミック基材上に形成することができる。従って、本発明の導体ペーストによると、MLCCその他のセラミック電子部品の小型化、高容量化および高性能化といった要求を高いレベルで充足し得る薄膜状導体を形成することができる。

【0011】また、本発明によって提供される導体ペーストの他の一つは、導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストであって、その導体形成用粉末材料は、所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状の導電性金属粉末を主体とするものであり、その導電性金属粉末と実質的に同一組成の略球状の金属粉末であって当該導電性金属粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が当該導電性金属粉末の平均粒径の略4分の1以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末が当該導電性金属粉末に添加されて構成されている。そして、上記導電性金属粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の75wt%以上であり、上記実質的に同一組成の略球状の金属粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の25wt%以下であることを特徴とする。かかる構成の導体ペーストでは、主金属粉末と実質的に同一組成（従って微量成分の有無やその質的相違等を許容する趣旨である）の微細金属粉末が充填補助微細粉末として適量含まれている。このことによって、本構成の導体ペーストによると、高い電気的特性（導電性）を有する薄膜状の導体を形成することができる。

【0012】また、本発明によって提供される導体ペースト

ストとして好ましい他のものは、導体形成用粉末材料を主成分とする導体ペーストであって、その導体形成用粉末材料は、所定の粒度分布及び平均粒径を有する略球状のニッケル粉末を主体とするものである（以下「Niペースト」という）。そして、本Niペーストは、当該ニッケル粉末とは粒度分布が異なり且つその平均粒径が当該ニッケル粉末の平均粒径の略4分の1以下である一種又は二種以上の略球状の金属粉末及び／又はセラミック粉末が当該ニッケル粉末に添加されている。而して、上記ニッケル粉末に対して添加された上記金属粉末及び／又はセラミック粉末の容積（分量）は、チタン酸バリウム粉末換算で示される。すなわち、当該ニッケル粉末の平均粒径の略4分の1以下の平均粒径を有するチタン酸バリウム粉末であって当該ニッケル粉末の30wt%以下となる重量（質量）に相当するチタン酸バリウム粉末の容積として規定される。

【0013】上記構成のNiペーストでは、主金属粉末たるNi粉末に対して、チタン酸バリウム粉末換算で上記分量となるように充填補助微細粉末としての金属粉末及び／又はセラミック粉末（即ちチタン酸バリウムはその典型）を添加する。かかる容積比に基づく粒度配合によってNi粉末を主体とする導体形成用材料の充填率を向上させ得、延いてはセラミック基材に形成されるNi導体の緻密化を実現することができる。このため、本発明のNiペーストによると、MLCCその他のセラミック電子部品の小型化、高容量化および高性能化に係る要求を高いレベルで充足し得る薄膜状の導体をコスト面で優れる卑金属（Ni）で形成することができる。このため、セラミック電子部品の小型（スリム）化及び低価格化を図ることができる。

【0014】また、本発明のNiペーストとして好ましいものでは、上記導体形成用粉末材料の主体を成す略球状のニッケル粉末の平均粒径は0.2～1.0μmであり、上記金属粉末及びセラミック粉末として、当該ニッケル粉末の平均粒径の略4分の1以下の平均粒径を有する導電性金属粉末及びチタン酸バリウム系の誘電体粉末を含有することを特徴とする。かかる構成のNiペーストによると、セラミック基材（特にチタン酸バリウムを含有するもの）に対する接着強度が高い機械的強度に優れる薄膜状のNi導体を形成することができる。また、本構成のNiペーストによると、Ni粉末と導電性金属粉末（典型的には微細なNi粉末）との組み合わせによって導電性等の電気的特性に優れる高密度薄膜状Ni導体を形成することができる。

【0015】また、本発明の他の側面として、上記ペースト製造方法によって得られた導体ペースト（典型例は上述の各導体ペースト）を使用することを特徴とする、MLCCその他のセラミック電子部品の製造方法を提供する。典型的には、本製造方法では、上記本発明に係る導体ペーストをセラミック基材に塗布する工程及び当該

塗布されたペースト主成分（即ち高充填された導体形成用粉末材料）を焼成する工程とを包含する。この製造方法によると、小型化、高容量化および高性能化に対応した電気的特性や機械的特性に優れた薄膜状導体が形成されたMLCCその他のセラミック電子部品を製造・提供することができる。また、本発明の他の側面として、本発明の導体ペーストを調製するための導体形成用粉末材料及びその製造方法が提供される。その典型例は、上述した導体ペースト製造方法に使用される導体形成用粉末材料であり、さらには上述した各導体ペーストの主要構成要素たる導体形成用粉末材料であって各請求項に記載のように特定される導体形成用粉末材料及びその製造方法である。

【0016】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。

【0017】本発明の導体ペーストの主成分たる導体形成用粉末材料としては、スクリーン印刷法その他の手法によってセラミック基材（アルミナ基板、ガラス基板等）に塗布されたペースト由来の乾燥塗膜又はその焼成体における導体形成用粉末材料の充填率（最大充填率）を向上させるべく、所定の粒度分布及び平均粒径を有する主金属粉末に対し、異なる粒度分布であり且つ平均粒径が当該主金属粉末の4分の1以下（好ましくは4分の1～8分の1、特に6分の1～8分の1程度）である略球状の充填補助微細粉末が所定量添加されたものであればよく、主金属粉末及び充填補助微細粉末の種類やサイズ（粒径）に特に制限を設けるものではない。

【0018】例えば、 μm オーダー（典型的には1.0～10 μm ）の平均粒径を有する略球状の銀、金、白金、パラジウム又はそれらの合金から成る導電性貴金属粉末やニッケル、銅等の導電性卑金属粉末は、いずれも本発明に係る導電性金属粉末（主金属粉末）として好適に用いることができる。製造されるMLCC等のセラミック電子部品の低コスト化を図るうえで本発明をNi等の卑金属を主成分とする導体ペースト及びその調製に適用する意義は大きい。また、電気的特性（導電性等）や機械的特性（接着強度等）を損なうことなく従来よりも比較的薄い膜状導体を形成するという観点からは、サブミクロンオーダー（好ましくは0.1～1.0 μm ）の平均粒径を有する導電性金属粉末が主金属粉末として特に好適である。例えば、本発明のNiペーストをMLCCの内部電極形成等の用途に使用する場合、主金属粉末たるNi粉末の平均粒径は0.2～1.0 μm であることが好ましく、0.4～0.6 μm （例えば0.5 μm ）であることが特に好ましい。また、ニッケル粉末の比表面積（BETに基づく）は、1～10 m^2/g であることが好ましい。

【0019】一方、そのような主金属粉末に添加される充填補助微細粉末としては、使用する主金属粉末（導体

形成用粉末材料）の充填率向上に寄与し得る、当該主金属粉末と粒度分布が異なり且つ平均粒径が当該主金属粉末のその4分の1以下（好ましくは1/4～1/8、特に1/6～1/8）程度である略球状の微細粉末であればよく、特定の金属粉末やセラミック粉末に限定されるものではない。使用する用途に応じて異なり得るが、例えばかかる充填補助微細粉末として種々の誘電体粉末や金属酸化物の球状微細粉末を用いることができる。なお、かかる充填補助微細粉末としては、本発明の導体ペーストの導電性（低抵抗率）、半田濡れ性、半田耐熱性、接着強度等を著しく損なわないものが好ましい。例えば、セラミック粉末としては、ガラス粉末、無機酸化物（金属酸化物）等が挙げられる。例えば、金属酸化物としては、Al、Zr、Ti、Si、Pb、Fe、W、Mn、Bi、Nb、Ta、Mo、Ca、Sr、Ba、Mg等の酸化物あるいは高融点の希土類（即ちSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu）酸化物が挙げられる。また、誘電体粉末としては、使用するセラミック基材との共通材料、例えばチタン酸バリウム系の酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等の窒化物、及び炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、並びにこれらの混合物等が挙げられる。上述のようなセラミック粉末（上記金属酸化物を包含する）を添加することにより、本発明の導体ペーストから形成された膜状導体の耐熱性や接着強度等をさらに向上させることができる。

【0020】また、充填補助微細粉末として使用し得る金属粉末には、主金属粉末と実質的に同一組成である金属粉末（典型的には同一又は類似の原料から構成され、比重が主金属粉末と同一又は近似する微細な金属粉末であって粒度分布及び平均粒径が主金属粉末とは異なる球状粉末）が包含される。かかる平均粒径及び粒度分布の相違する実質同一組成の金属粉末を組み合わせる（混合することによって、当該金属粉末が有する電気的特性その他の物性を損なうことなく、主金属粉末単独から成る粉末材料と比較して、より緻密で機械的強度や導電性に優れた膜状導体を形成することができる。なお、使用する充填補助微細粉末の粒度分布及び平均粒径は、対象となる主金属粉末の粒度分布及び平均粒径に従って規定される。例えば、平均粒径が0.5 μm の金属粉末を主金属粉末とする場合には、0.125 μm 以下の平均粒径のものを充填補助微細粉末として使用することができる。

【0021】ところで、充填性向上の観点からは、主金属粉末及び充填補助微細粉末として使用する粉末材料は粒度分布のシャープなものが好ましい。シャープな（狭い）粒度分布のものほど適正な粒度配合をより正確に行うことができるからである。特に限定するものではないが、例えば平均粒径が0.5 μm 程度の金属粉末を主金属粉末とする場合には、全体の略70%又はそれ以上の

粒子が当該平均粒径の60～140%の粒径範囲（好ましくは当該平均粒径の80～120%の粒径範囲）、具体的には全体の略70%又はそれ以上の粒子が粒径0.3～0.7 μm （好ましくは粒径0.4～0.6 μm ）の範囲に属するようなシャープな粒度分布のものが望ましい。また、平均粒径が1.0 μm 程度の金属粉末を主金属粉末とする場合には、全体の略70%又はそれ以上の粒子が粒径0.6～1.4 μm （好ましくは粒径0.8～1.2 μm ）の範囲に属するようなシャープな粒度分布のものが望ましい。一方、上記平均粒径が0.5 μm 程度の主金属粉末を用いる場合の充填補助微細粉末としては0.125 μm 以下（好ましくは0.125～0.0625 μm 、より好ましくは0.083～0.062 μm ）の平均粒径のものを使用することができるが、全体の略70%又はそれ以上の粒子が当該平均粒径の60～140%程度の粒径範囲（好ましくは80～120%程度の粒径範囲）、具体的には平均粒径が略0.125 μm であって、全体の略70%又はそれ以上の粒子が粒径0.075～0.15 μm （好ましくは粒径0.1～0.15 μm ）の範囲に属するようなシャープな粒度分布のものが望ましい。同様に、上記平均粒径が1.0 μm 程度の主金属粉末を用いる場合の充填補助微細粉末としては0.25 μm 以下（好ましくは0.25～0.125 μm 、より好ましくは0.25～0.167 μm ）の平均粒径のものを使用することができるが、当該平均粒径の60～140%程度の粒径範囲（好ましくは当該平均粒径の80～120%程度の粒径範囲）、具体的には全体の略70%又はそれ以上の粒子が粒径0.075～0.175 μm （好ましくは粒径0.1～0.15 μm ）の範囲に属するようなシャープな粒度分布のものが望ましい。

【0022】なお、本発明の実施にあたっては、主金属粉末及び充填補助微細粉末のいずれも略球状である限り、それらの製造方法を制限するものではない。例えば、Niその他の球状金属粉末やシリカ、アルミナ等の球状セラミック粉末は、従来知られた方法により製造されたものを適宜入手して用いればよい。例えば、球状シリカその他のセラミック微粒子を製造する周知方法の一つとしていわゆる噴霧乾燥法が挙げられる。また、Ni粉末等の金属粉末は、噴霧熱分解法やいわゆるCVD法によって製造することができる。本発明の実施にあたっては、これら既知の方法によって製造された球状粉末を適宜入手（製造又は購買）して用いることができる。

【0023】次に、本発明の導体ペーストの主成分である導体形成用粉末材料の調製について説明する。この粉末材料は、その主成分たる主金属粉末に上述したような性状の充填補助微細粉末を添加することによって構成される粉末材料である。而して、かかる充填補助微細粉末の添加量については次の条件を満たす範囲内で設定されればよい。すなわち、本発明の導体ペーストをセラミッ

ク基材に塗布した際に得られる乾燥塗膜における当該粉末材料の充填率（延いては焼成後の膜状導体の緻密さ）が、主金属粉末のみから成る導体形成用粉末材料のペーストをセラミック基材に塗布した際に得られる乾燥塗膜における当該粉末材料の充填率よりも高くなるような範囲で添加量を設定すればよい。概して、使用する主金属粉末と充填補助微細粉末との間に上述したよう好適な平均粒径及び粒度分布の差異がある場合には、所定の添加量に達するまでは当該充填補助微細粉末の添加量に応じて上記充填率が向上する。従って、本発明の実施にあたっての充填補助微細粉末の添加量（含有量）は、当該所定の添加量に至るまでの間であればよく（勿論、当該所定の添加量を越える添加量でも、上述したように主金属粉末のみから成る導体形成用粉末材料のペーストを使用した場合より乾燥塗膜における粉末材料の充填率が高くなる範囲であればよい。）、過度な実験を要することなく決定することができる。特に限定するものではないが、充填補助微細粉末として主金属粉末と実質的に同一組成の略球状の金属粉末を使用する場合には、その含有率が導体形成用粉末材料全体の2.5wt%以下となる量、好ましくは導体形成用粉末材料全体の5～20wt%（特に好ましくは15～20wt%）となる量を添加するとよい。導体形成用粉末材料全体の2.5wt%よりも多すぎる添加量の場合には、主金属粉末の粒子相互の間隙を上回る容積量の充填補助微細粉末が添加される虞があり好ましくない。当該間隙に入りきれない充填補助微細粉末の存在によって充填率が逆に低下する場合があるからである（後述の実施例参照）。なお、上記好適な添加量の上限は、相互に粒径の異なる二成分系の最大充填率に係る理論値よりも高く、当該理論値よりも比較的多めの添加量が本発明の実施にあたって好ましいことを示すものである。なお、ここで二成分系の最大充填率に係る理論値（理論添加量）は以下のように求められる。すなわち、面心立方格子の各格子点に半径 r_1 の球（一次球）を配置した立方最密充填構造においては、充填率が74.05%であり空隙率が25.95%となる。一方、当該立方最密充填構造を構成する一次球の隙間（即ち相互に隣接する一次球から成る正四面体の重心位置）に、当該隙間に配置し得る最大級の微粒子、即ち当該重心位置を中心にして隣接する各一次球に接する径の微粒子（充填補助微粒子）を配置した場合、その充填率は81.00%となり、空隙率は19.00%となる。つまり、当該充填率（81.00%）から立方最密充填構造の充填率（74.05%）を差し引いた分（6.95%）が上記充填補助微粒子の容積となる。このことより、主金属粉末（上記一次球に相当）100 cm^3 に対する充填補助微細粉末（上記充填補助微粒子に相当）の理論添加量は、74.05:6.95 \approx 100:9.39に基づき9.39 cm^3 と導き出される。

【0024】また、本発明をNiペーストに適用する場合

合、主金属粉末たるNi粉末（好ましくは平均粒径が0.2〜1.0 μm のNi粉末、特に好ましくは平均粒径が略0.5 μm のNi粉末）に対する充填補助微細粉末の添加量は、好ましくは、当該Ni粉末の平均粒径の略4分の1以下となるサイズの平均粒径を有するチタン酸バリウム粉末換算での容積として規定することができる。例えば常温常圧下において平均粒径が0.5 μm のNi粉末100g（1 $\text{cm}^3 \approx 8.9\text{g}$ 、従って100 $\text{g} \approx 11.2\text{cm}^3$ ）に対して添加される充填補助微細粉末の好適な添加量は、当該Ni粉末の30wt%以下に相当する重量（即ち30g以下）のチタン酸バリウム粉末（1 $\text{cm}^3 \approx 6.0\text{g}$ ）が占める容量（例えば30gのチタン酸バリウム粉末換算の場合で5.0 cm^3 ）として一般化することができる。このチタン酸バリウム換算によって、本発明のNiペーストに用いられる導体形成用粉末材料では、充填補助微細粉末の種類に拘わらず（即ち当該粉末の比重の大小に拘わらず）適切な添加量（容積）を過大な実験を繰返し行うことなく決定することができる。

【0025】而して、本発明に係る導体形成用粉末材料は、所定量の主金属粉末と適切な添加量の充填補助微細粉末とを混合することによって容易に得ることができる。なお、かかる混合処理はビヒクルに粉末材料を分散する前に独立して行ってもよいし、あるいは、当該ビヒクルへの分散と併せて行ってもよい（即ちこの場合は導体形成用粉末材料の調製工程と当該粉末材料のビヒクルへの分散工程が同時に行われる）。なお、かかる混合方法としては従来から通常用いられている粉末混合手段を特に制限なく利用することができる。例えば、種々のミキサーやミル等（例えばプラネタリーミル）を使用してこれら粉末を攪拌・混合するとよい。このようにして調製された導体形成用粉末材料では、典型的には、その粒度分布曲線に二つ又はそれ以上のピークが認められる。このことは、本発明に係る導体形成用粉末材料が相互に粒度分布が異なる二つ又はそれ以上の粉末を混合した多成分系材料であることを示す一つの指標となり得る。

【0026】次に、本発明の導体ペーストを構成する副成分について説明する。本発明の導体ペーストは、充填率向上に寄与する上記導体形成用粉末材料の他に、従来の導体ペーストと同様の物質を副成分として含有し得る。例えば、本発明の導体ペーストの必須的副成分として、上記導体形成用粉末材料を分散させておく有機媒質（ビヒクル）が挙げられる。本発明の実施にあたっては、かかる有機ビヒクルは導体形成用粉末材料を分散させておくものであればよく、従来の導体ペーストに用いられているものを特に制限なく使用することができる。例えば、エチルセルロース等のセルロース系高分子、エチレングリコール及びジエチレングリコール誘導体、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット、ブチルカルビトール、タービネオール等の高沸点有機溶媒が挙げられ

る。

【0027】また、本発明の導体ペーストには、当該ペーストの導電性（低抵抗率）、半田濡れ性、半田耐熱性、接着強度等を著しく損なわない限りにおいて種々の有機添加剤を副成分として含ませることができる。例えば、かかる有機添加剤としては各種の有機バインダー（上記ビヒクルと重複しても良いし別途異なるバインダーを添加しても良い）やセラミック基材との密着性向上を目的としたシリコン系、チタネート系及びアルミニウム系等の各種カップリング剤等が挙げられる。有機バインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、セルロース系高分子、ポリビニルアルコール等をベースとするものが挙げられる。本発明の導体ペーストに良好な粘性及び塗膜（基材に対する付着膜）形成能を付与し得るものが好適である。また、本発明の導体ペーストに光硬化性（感光性）を付与したい場合には、種々の光重合性化合物及び光重合開始剤を適宜添加してもよい。

【0028】なお、上記の他にも本発明の導体ペーストには、必要に応じて界面活性剤、消泡剤、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、分散剤、重合禁止剤等を適宜添加することができる。これら添加剤は、従来の導体ペーストの調製に用いられ得るものであればよく、詳細な説明は省略する。

【0029】次に、本発明の導体ペーストの調製について説明する。本発明の導体ペーストは従来の導体ペーストと同様、典型的には上記導体形成用粉末材料と有機媒質（ビヒクル）を混和することによって容易に調製することができる。なお、主金属粉末と充填補助微細粉末は、別々にビヒクルに添加してもよいし、予めこれらを混合して得たものを添加してもよい。このとき、必要に応じて上述したような添加剤を添加・混合するとよい。例えば、三本ロールミルその他の混練機を用いて、導体形成用粉末材料及び各種添加剤を有機ビヒクルとともに所定の配合比で直接混合し、相互に練り合わせる（混練する）ことにより、本発明の導体ペーストが調製され得る。

【0030】次に、本発明の導体ペーストを用いた膜状導体形成（即ちセラミック電子部品の製造）に係る好適例について説明する。本発明の導体ペーストは、セラミック製の基材（基板）上に配線、電極等の膜状導体を形成するのに従来用いられてきた導体ペーストと同様に取り扱うことができ、従来公知の方法を特に制限なく採用することができる。典型的には、スクリーン印刷法やディスペンサー塗布法等によって、所望する形状・厚みとなるようにして導体ペーストをセラミック基材（基板）に塗りつける。次いで、好ましくは乾燥後、加熱器中で適当な加熱条件（最高焼成温度が概ね600〜1300 $^{\circ}\text{C}$ 、典型的には700〜1000 $^{\circ}\text{C}$ であるが、Niペーストでは好ましくは1100〜1300 $^{\circ}\text{C}$ ）で所定時間

加熱することによって、その塗りつけられたペースト成分を焼成（焼き付け）・硬化させる。この一連の処理を行うことによって、目的とする薄い膜状の導体（配線、電極等）が形成されたセラミック電子部品（例えばMLCCの電極やハイブリッドIC、マルチチップモジュールの構築用セラミック配線基板）が得られる。而して、当該セラミック電子部品を組み立て材料として用いつつ従来公知の構築方法を適用することによってさらに高度なセラミック電子部品（例えばハイブリッドICやマルチチップモジュール）を得ることができる。なお、かかる構築方法自体は、特に本発明を特徴付けるものではないため、詳細な説明は省略する。なお、用途限定を意図するものではないが、上述のとおり、本発明の導体ペーストによると従来のものよりも緻密性に優れた膜状導体を形成することができる。このため、本発明の導体ペーストは、膜厚が10～30 μm 程度の導体の形成のみならず、10 μm 以下の比較的薄い膜厚の導体を形成する用途にも好適である。例えば、MLCC用Ni内部電極として好ましい1.5～3 μm 厚の緻密性に優れた膜状導体を形成することができる。

【0031】

【実施例】 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0032】＜実施例1＞実施例1としてチタン酸バリウム粉末を充填補助微細粉末とするNiペーストを調製した。すなわち、平均粒径が約0.4 μm のNi粉末100gに、平均粒径が約0.1 μm のチタン酸バリウム粉末を当該Ni粉末の10wt%に相当する量（10g）添加し、攪拌・混合することによって本実施例に係る導

体形成用粉末材料を調製した。次に、上記得られた導体*

導体ペースト	実施例1	比較例1	比較例2
Ni粉末 平均粒径（ μm ）	0.5	0.5	0.5
チタン酸バリウム 添加量（g/100gNi）	10.0	10.0	無添加
平均粒径（ μm ）	0.1	0.2	—
塗膜密度（ g/cm^3 ）	5.05	4.65	4.75

【0037】表1から明らかなように、実施例1に係る導体ペーストから得られた乾燥塗膜の密度は、比較例1及び比較例2の各導体ペーストから得られた乾燥塗膜の密度を大幅に上回った。この結果は、主金属粉末たるNi粉末に対して平均粒径が当該粉末の4分の1以下であるチタン酸バリウム粉末を適量添加・混合することによって、乾燥塗膜を構成する導体形成用粉末材料の充填率を向上し得、延いては膜状導体の構造を緻密化し得ることを示すものである。これに対し、平均粒径が上記Ni粉末の4分の1を上回るような比較的粒径の大きいチタン酸バリウム粉末を添加・混合して得た導体ペースト

（比較例1）では、かかる充填率の向上即ち乾燥塗膜の

* 形成用粉末材料を使用してNiペーストを調製した。すなわち、最終的なペースト濃度（重量比）が導体形成用粉末材料55wt%（Ni粉末50wt%、チタン酸バリウム粉末5wt%）および残部が溶剤（42wt%）とバインダー（樹脂：3wt%）となるようにこれら材料を秤量し、三本ロールミルを用いて混練した。このことによって、本実施例に係るNiペーストを調製した。

【0033】＜比較例1＞使用したチタン酸バリウム粉末の平均粒径が約0.2 μm であることを除いて、上記実施例1と同様の処理を行い、本比較例に係るNiペーストを調製した。

【0034】＜比較例2＞チタン酸バリウム粉末を添加することなく上記Ni粉末をそのまま導体形成用粉末材料として使用して本比較例に係るNiペーストを調製した。なお、最終的なペースト固形分濃度は、実施例1と同じである。

【0035】＜試験例1：塗膜密度の評価（その1）＞次に、実施例1並びに比較例1及び2に係るNiペーストを用いてガラス基材上に塗膜をそれぞれ形成し、その塗膜密度（ g/cm^3 ）を測定した。すなわちガラス基材（厚みが約1.3mmのソーダライム製基板）の表面に一般的なスクリーン印刷法に基づいて各導体ペーストを塗布し、所定の膜厚の塗膜を形成した。続いて、遠赤外線乾燥機を用いて100℃で15分間の乾燥処理を施した。この乾燥処理によって塗膜から溶剤が揮発し、導体形成用粉末材料から成る乾燥塗膜が得られた。次いで、得られた乾燥塗膜について塗膜重量と塗膜厚みを測定して塗膜密度を算出した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

高密度化を実現することができないばかりでなく、チタン酸バリウム粉末未添加のもの（比較例2）よりも却って充填率を減少させてしまうことが確認された（表1参照）。

【0038】＜実施例2＞実施例2として実質的に同一組成のNi粉末を充填補助微細粉末とするNiペーストを調製した。すなわち、平均粒径が約0.5 μm のNi粉末（以下「主Ni粉末」という。）100gに対し、平均粒径が約0.1 μm のNi粉末（以下「副Ni粉末」という。）を9.4g添加し、攪拌・混合することによって本実施例に係る導体形成用粉末材料を調製した。すなわち、本実施例に係る導体形成用粉末材料の副

Ni 粉末（即ち上記充填補助微細粉末に相当する金属粉末）の含有率は導体形成用粉末材料全体の 8.6 wt% である。次に、この導体形成用粉末材料を使用して、上記実施例 1 と同様の混練処理を行い、本実施例に係る Ni ベーストを調製した。

【0039】＜実施例 3＞主 Ni 粉末 100 g に対し副 Ni 粉末を 14.8 g 添加し、攪拌・混合することによって本実施例に係る導体形成用粉末材料を調製した。すなわち、本実施例に係る導体形成用粉末材料の副 Ni 粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の 12.9 wt% である。次に、この導体形成用粉末材料を使用して、上記実施例 1 と同様の混練処理を行い、本実施例に係る Ni

ペーストを調製した。
【0040】＜実施例 4＞主 Ni 粉末 100 g に対し副 Ni 粉末を 20.8 g 添加し、攪拌・混合することによって本実施例に係る導体形成用粉末材料を調製した。すなわち、本実施例に係る導体形成用粉末材料の副 Ni 粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の 17.2 wt% である。次に、この導体形成用粉末材料を使用して、上記実施例 1 と同様の混練処理を行い、本実施例に係る Ni

導体ペースト	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
主 Ni 粉末 平均粒径 (μm) 含有率 (wt%)	0.5 91.4	0.5 87.1	0.5 82.8	0.5 50.0	0.5 100.0
副 Ni 粉末 平均粒径 (μm) 含有率 (wt%)	0.1 8.6	0.1 12.9	0.1 17.2	0.1 50.0	— 0
塗膜密度 (g/cm ³)	5.67	5.73	5.69	5.41	5.61

【0045】表 2 から明らかなように、実施例 2～4 に係る Ni ベーストそれぞれから得られた各乾燥塗膜の密度は、いずれも比較例 3 及び比較例 4 の各 Ni ベーストから得られた乾燥塗膜の密度を上回った。この結果は、主 Ni 粉末に対して平均粒径が当該粉末の 4 分の 1 以下である副 Ni 粉末を適量添加・混合することによって、乾燥塗膜を構成する導体形成用粉末材料（即ち Ni 粉末）の充填率を向上し得、延いては膜状 Ni 導体の構造を緻密化し得ることを示すものである。これに対し、主 Ni 粉末に対して過剰量の副 Ni 粉末を添加・混合して得た Ni ベースト（比較例 3）では、かかる充填率の向上即ち乾燥塗膜の高密度化を実現することができないばかりでなく、副 Ni 粉末未添加のもの（比較例 4）よりも却って充填率を減少させてしまうことが確認された（表 2 参照）。

【0046】＜試験例 3：塗膜密度の評価（その 3）＞※

セラミック添加材 添加量 (g/100gNi)	0	7.5	10	12.5	15	17.5	20	30
乾燥塗膜密度 (g/cm ³)	5.38	5.74	5.76	5.77	5.79	5.8	5.79	5.63

【0048】表 3 及び図 1 に示すように、本試験例で作成したセラミック添加材入り Ni ベーストから形成された乾燥塗膜は、セラミック添加材（チタン酸バリウム粉

※ペーストを調製した。

【0041】＜比較例 3＞主 Ni 粉末 100 g に対し副 Ni 粉末を 100 g 添加し、攪拌・混合することによって本比較例に係る導体形成用粉末材料を調製した。すなわち、本比較例に係る導体形成用粉末材料の副 Ni 粉末の含有率は導体形成用粉末材料全体の 50 wt% である。次に、この導体形成用粉末材料を使用して、上記実施例 1 と同様の混練処理を行い、本比較例に係る Ni ベーストを調製した。

【0042】＜比較例 4＞副 Ni 粉末を添加することなく主 Ni 粉末（比較例 2 で使用したものと異なる）をそのまま導体形成用粉末材料として使用し、上記実施例 1 と同様の混練処理を行い、本比較例に係る Ni ベーストを調製した。

【0043】＜試験例 2：塗膜密度の評価（その 2）＞次に、実施例 2～4 並びに比較例 3 及び 4 に係る Ni ベーストを用いて、上記試験例 1 と同様の条件で塗膜密度評価試験を行った。結果を表 2 に示す。

【0044】

【表 2】

※チタン酸バリウム粉末（平均粒径約 0.1 μm）をセラミック添加材（即ち本発明に係る充填補助微細粉末）として使用し、その添加量が相互に異なる Ni ベーストをいくつか調製し、その添加量と塗膜密度との関係を調べた。すなわち、平均粒径が約 0.4 μm の Ni 粉末 100 g に対して、上記チタン酸バリウム粉末を 0 g、7.5 g、10 g、12.5 g、15 g、17.5 g、20 g または 30 g 添加し攪拌・混合することによって、チタン酸バリウム粉末添加量が異なる計 8 種類の導体形成用粉末材料を調製した。次いで、上記実施例 1 と同様の混練処理を行い、これら導体形成用粉末材料からそれぞれ Ni ベーストを調製した。次いで、上記試験例 1 と同様の条件で各 Ni ベーストの塗膜密度評価試験を行った。結果を表 3 及び図 1 に示す。

【0047】

【表 3】

セラミック添加材 添加量 (g/100gNi)	0	7.5	10	12.5	15	17.5	20	30
乾燥塗膜密度 (g/cm ³)	5.38	5.74	5.76	5.77	5.79	5.8	5.79	5.63

末）を全く添加していない Ni ベーストから形成された乾燥塗膜よりも高密度であった。特に、Ni 100 g に対してセラミック添加材を 10～20 g 添加して得た N

i ベーストでは、乾燥塗膜の高密度化が顕著であった。

【0049】

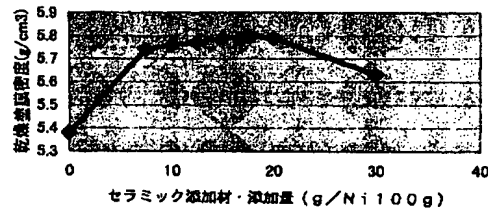
【発明の効果】 以上の実施例からも明らかなように、本発明の導体形成用粉末材料及びそれを主成分とする導体ペーストによると、セラミック基材上の乾燥塗膜を構成する導体形成用粉末材料の充填率を従来よりも向上させることができる。このため、本発明の導体ペーストをMLCC等のセラミック電子部品の膜状導体の形成に適*

*用することによって、導電性等の電気的特性ならびに接着強度等の機械的特性に優れる緻密構造の薄い膜状導体の形成されたセラミック電子部品を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 セラミック添加材量と乾燥塗膜密度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 田舎中 誠

愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AH01 AJ01

5G301 DA03 DA05 DA06 DA10 DA11

DA12 DA33 DA42 DD01 DE01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.